

Bibliographic Information

Mixtures of 1,4-bis(2-benzoxazolyl)naphthalene with bis(5-phenyl-2-oxazolyl)benzenes as fluorescent whitening agents. Roesch, Guenter; Pintschovius, Ulrich; Oley, Hans G. (Farbwerke Hoechst A.-G.). Ger. Offen. (1971), 5 pp. CODEN: GWXXBX DE 1955310 19710513 Patent written in German. Application: DE 69-1955310 19691104. CAN 75:50365 AN 1971:450365 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 1955310	A	19710513	DE 1969-1955310	19691104

Priority Application

DE 1969-1955310	19691104
-----------------	----------

Abstract

Aq. dispersions of mixts. of 1,4-bis(2-benzoxazolyl)naphthalene (I) and II (R, R1 = H, Cl, Me, CN, or Ph) were used as fluorescent whiteners for textiles contg. synthetic fibers, e.g. poly(ethylene terephthalate) (III), nylon 6, or cellulose triacetate. Thus, a fabric of 1:1 III-cotton was impregnated with a dispersion contg. 0.5 g I:0.8 I-1,4-bis[5-(4-chlorophenyl)-2-oxazolyl]benzene (II, R = R1 = Cl) mixt./l. up to 60% liq. uptake, and dried 30 sec at 220°, giving a whiter fabric than one treated with a dispersion contg. only 0.5 g I or II (R = R1 = Cl)/l.

51

Int. Cl.:

D 06 I, 3/12

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 8 i, 1

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1955 310

Aktenzeichen: P 19 55 310.7

Anmeldetag: 4. November 1969

Offenlegungstag: 13. Mai 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verwendung von wäßrigen Dispersionen von Mischungen aus Benzoxazol- und Phenyloxazolderivaten zum optischen Aufhellen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning,
6230 Frankfurt-Höchst

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Rösch, Günter, 6231 Altenhain;
Pintschovius, Ulrich, Dipl.-Chem. Dr.;
Oley, Hans-Günther; 6233 Kelkheim

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

ORIGINAL INSPECTED

FARBWERKE HOECHST AG vormals Meister Lucius & Brüning

Aktenzeichen:

- Fw 6247

Datum: 27. Oktober 1969

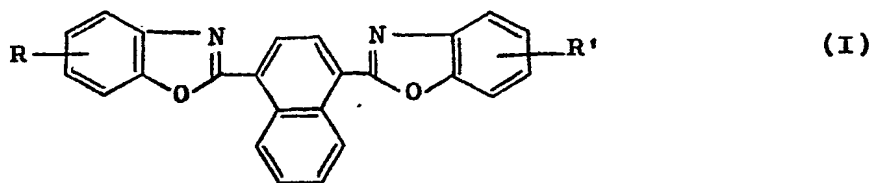
- Dr.Kl/sr

Verwendung von wäßrigen Dispersionen von Mischungen aus Benzoxazol- und Phenyloxazolderivaten zum optischen Aufhellen

Das 1,4-Bis- $\text{[benzoxazolyl-(2')]}$ -naphthalin sowie dessen Substitutionsprodukte sind als optische Aufhellungsmittel bereits aus den belgischen Patentschriften 663 227 und 701 914 bekannt.

Als optischer Aufheller für Fasermaterialien, Papier, Seife, Waschmittel und Salben ist ferner das 1,4-Bis- $\text{[5'-phenyl-oxazolyl-(2')]}$ -benzol aus der deutschen Patentschrift 926 249 bekannt. Dieses bekannte Produkt entspricht aber hinsichtlich des angestrebten Weißgrades nicht den Anforderungen der Praxis.

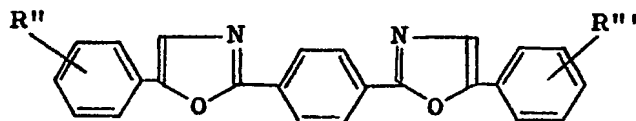
Es wurde nun gefunden, daß Mischungen, insbesondere in Form von wäßrigen Dispersionen aus einer Verbindung der Formel (I)



in welcher R und R' Wasserstoffatome oder Carboxy- oder niedere Carboalkoxygruppen bedeuten, und einer Verbindung der Formel (II)

109820/2057

BAD ORIGINAL



(II)

in welcher R'' und R''' Wasserstoff- oder Halogenatome, vorzugsweise Chloratome, niedere Alkyl-, Phenyl-, niedere Alkoxy-, Carboxy- oder funktionell abgewandelte Carboxygruppen, wie beispielsweise eine Cyangruppe, niedere Carboalkoxygruppe oder Carbonamidgruppe, bedeuten, ausgezeichnet zum optischen Aufhellen von Textilmaterialien, welche ganz oder teilweise aus synthetischen Fasern, wie linearen Polyester-, Polyamid- oder Polyacrylnitrilfasern, bestehen, geeignet sind. Diese Mischungen sind in ihrer Aufhellwirkung den Einzelkomponenten, aus denen sie bestehen, sowohl hinsichtlich der Brillanz des Weißgrades als auch hinsichtlich der Ausgiebigkeit deutlich überlegen und zeigen somit einen unerwarteten synergistischen Effekt.

Dieser überraschende Effekt, daß sich die dispergierte Mischung von zwei Verbindungen der Formel (I) und (II) in ihrer aufhellenden Wirkung deutlich günstiger verhält als die Dispersion der Einzelkomponenten, konnte vor allem bei Textilmaterialien aus linearen Polyestern, aber auch bei anderen Synthesefasern, wie Polyamid und Polyacrylnitril, festgestellt werden. Man kann diese Mischung mit gutem Erfolg aber auch auf Mischgeweben, die aus linearen Polyestern und anderen synthetischen oder natürlichen Fasern, namentlich hydroxygruppenhaltigen Fasern, insbesondere Baumwolle oder regenerierten Cellulosefasern, bestehen, verwenden.

Die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Mischungen gegenüber ihren Einzelkomponenten ist bei allen üblichen Applikationsverfahren gegeben. Dies gilt sowohl für Ausziehverfahren bei Temperaturen bis etwa 140°C mit und ohne Zusatz von Carriern,

109820/2057

/3

BAD ORIGINAL

als auch für Klotzverfahren, bei denen die Textilmaterialien mit der die Aufheller enthaltenden Behandlungsflotte getränkt, anschließend auf einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 20 bis etwa 100 % abgequetscht und im Anschluß daran - gegebenenfalls nach Zwischentrocknung - mit Trockenhitze oder Dampf bei etwa 100 bis etwa 250°C behandelt werden.

Die Lichtbeständigkeit der Weißgrade, die mit den erfindungsgemäßen Mischungen erzielt werden, ist gegenüber der Lichtechtheit der Aufhellungen, die mit den Einzelkomponenten der allgemeinen Formel (II) erhalten werden können, beträchtlich verbessert.

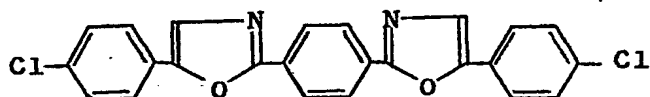
Der angeführte synergistische Effekt erstreckt sich über einen weiten Mischungsbereich der Verbindungen (I) und (II). Eine Weißgraderhöhung kann erreicht werden, wenn auf 1 Gewichtsteil der Verbindung (I) etwa 0,1 bis etwa 10 Gewichtsteile der Verbindung (II) eingesetzt werden. Vorzugsweise werden auf 1 Gewichtsteil der Verbindung (I) etwa 0,1 bis etwa 2 Gewichtsteile der Verbindung (II) zur Anwendung gebracht.

Nach dem in der deutschen Patentschrift 926 249 beschriebenen Verfahren wurden die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen, in der Literatur noch nicht beschriebenen, substituierten 1,4-Bis- $\sqrt{5}$ '-phenyl-oxazolyl-(2')-benzol-Verbindungen hergestellt und als Mischungskomponenten (II) eingesetzt.

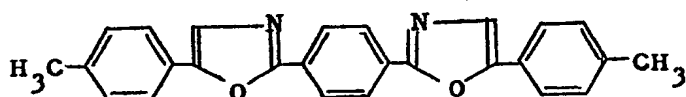
Tabell 1:

Konstitution

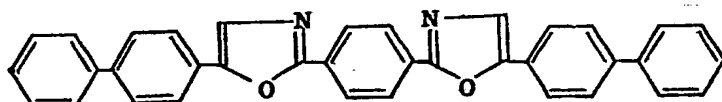
Schmelzpunkt



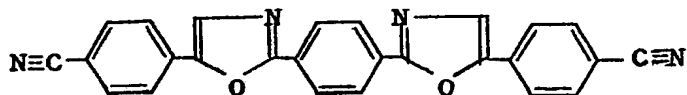
297 - 299°C



261 - 262°C



302°C



350°C

Die letztgenannte Verbindung kann nach bekannten Methoden in das entsprechende Carbonamid, die Carbonsäure und deren Ester umgewandelt werden. Die Carbonsäureester sind auch gut durch die Ringschlußreaktion nach der deutschen Patentschrift 926 249 unter Verwendung von entsprechenden Carboalkoxy-phenacylaminen zugänglich. In analoger Weise erhält man die alkoxy-substituierten Verbindungen.

Die in Tabelle 2 angeführten Verbindungen wurden durch Umsetzung des Säurechlorids des 2-(p-Carboxy-phenyl)-5-phenyl-oxazols mit dem p-Chlor bzw. p-Methyl-phenacylamin zu den entsprechenden Acylaminoverbindungen und nachfolgenden Oxazolringschluß mit Hilfe von Schwefelsäure in Anlehnung an das in der vorstehend g nannten Patentschrift beschriebene Verfahren

/5

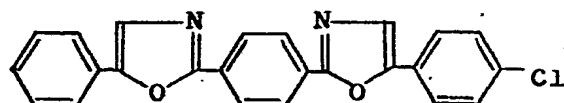
109820/2057

BAD ORIGINAL

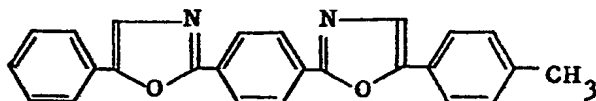
erhalten.

Tabelle 2:

Konstitution	Schmelzpunkt
	226 - 229°C
	220 - 221°C



226 - 229°C



220 - 221°C

Von den aus den belgischen Patentschriften 663 227 und 701 914 bekannten Verbindungen der Formel (I) kommen insbesondere das 1,4-Bis- $\left[\text{benzoxazolyl-(2')} \right]$ -naphthalin, das 1,4-Bis- $\left[\text{5'-carboxybenzoxazolyl-(2')} \right]$ -naphthalin und das 1,4-Bis- $\left[\text{5'-carbomethoxybenzoxazolyl-(2')} \right]$ -naphthalin in Betracht.

Bei der Herstellung der Dispersionen bedient man sich der üblichen Dispergierungs- und Stabilisierungsmittel, z. B. oxäthylierter Alkylphenole, wie oxäthyliertem Nonylphenol oder Di-(methoxymethyl)-anisol, ferner teilweise verseifter Polyvinylalkohole verschiedener Kettenlänge und verschiedenen Restgehaltes an Polyvinylacetat. Als Mahlaggregat zur Erzielung gut dispergierbarer Produkte können Kugelmühlen, Kolloidmühlen, Perlmühlen oder Dispersionskneter eingesetzt werden. Es ist auch möglich, die Einzelkomponenten mit den angegebenen Verteilungsmitteln für sich zu dispergieren und in dispergierter Form zu mischen.

In den nachfolgenden Beispielen bed ut n Prozentangaben Gewichtsprozent und Teile Gewichtsteil .

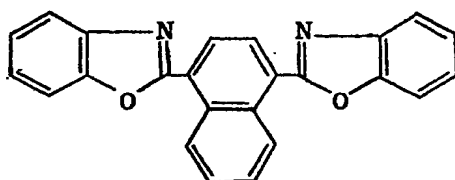
BAD ORIGINAL

/6

109820/2057

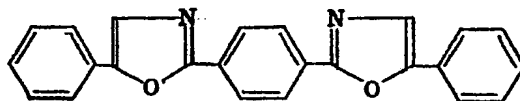
Beispiel 1:

Ein Gewirke aus Polyäthylenglykolterephthalatfäden wird im Verhältnis 1 : 10 in einer Flotte behandelt, die 1 g/l Natriumchlorit, 1 g/l Tetranatriumpyrophosphat, 1 g/l Zitronensäure und in dispergierter Form 0,06 g/l einer Mischung, bestehend aus 1 Teil der Verbindung (III)



(III)

und 1 Teil der Verbindung (IV)



(IV)

sowie 2 g/l Benzoesäuremethylester als Carrier enthält. Das Gewirke wurde in dieser Lösung 60 Minuten bei 120°C behandelt und im Anschluß wie üblich gespült und getrocknet.

Das so behandelte Gewirke zeigt einen sehr hohen Weißgrad, der deutlich brillanter ist als der, den man unter sonst gleichen Bedingungen erhält, wenn jeweils 0,06 g/l der Einzelkomponenten der angegebenen Mischung eingesetzt werden.

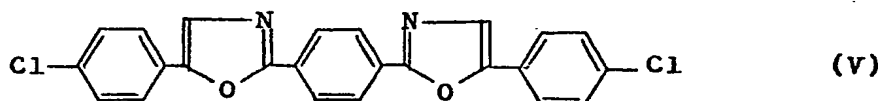
Die in Beispiel 1 angegebene Dispersion kann in folgender Weise hergestellt werden:

Die Verbindungen (III) und (IV) werden im angegebenen Mengenverhältnis grob gemischt und in etwa die doppelte Menge Wasser eingetragen, welches als Dispergierungsmittel in Gemisch aus

gleichen Teilen eines Anlagerungsproduktes von 20 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Nonylphenol und eines mit Dimethylsulfat methylierten Kondensationsproduktes aus Phenol mit 4 Mol Formaldehyd, sowie einen teilweise verseiften Polyvinylalkohol (K-Wert 50) enthält. Das Gemisch wird auf einer Perlmühle einer Feinvermahlung unterworfen, bis etwa die Hälfte aller Teilchen eine Größe um 1μ aufweisen. Anschließend wird mit Wasser auf eine Konzentration von 10 %, bezogen auf das Aufhellergemisch, aufgefüllt.

Beispiel 2:

Ein Gewebe bestehend aus einer Mischung von Polyäthylenglykolteterephthalatfäden und Baumwolle im Verhältnis 50 : 50 wird mit einer Dispersion getränkt, die 0,5 g/l einer Mischung aus 1 Teil der Verbindung (III) und 0,8 Teil der Verbindung (V)

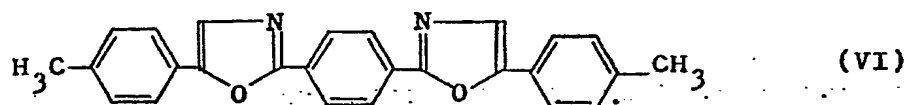


enthält. Das so imprägnierte Textilmaterial wird zwischen Walzen abgequetscht, bis es nur noch 60 % seines Trockengewichtes an Flüssigkeit enthält. Anschließend wird das Gewebe 30 Sekunden einer Heißluftbehandlung von 220°C unterzogen.

Das so behandelte Textilgut weist einen ausgezeichneten Weißgrad auf, der höher ist als der, der unter sonst gleichen Bedingungen mit den Dispersionen erhalten wird, die 0,5 g/l der Einzelkomponenten der angegebenen Mischung enthalten.

Beispiel 3:

Ein Gewirke aus Polyamid-6-fäden wurde mit einer Dispersion getränkt, die 0,8 g/l einer Mischung aus 10 Teilen der Verbindung (III) und 6 Teilen der Verbindung (VI)

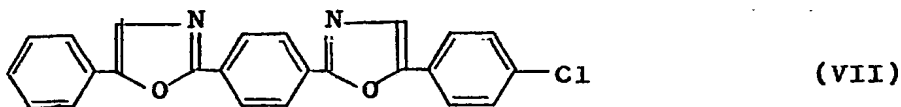


enthält. Das so getränkte Textilgut wurde zwischen Walzen auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 50 % abgequetscht und 60 Sekunden bei 103°C gedämpft.

Das Gewirke zeigt einen ausgezeichneten Weißgrad, der wesentlich brillanter ist als der, der unter sonst gleichen Bedingungen mit den Dispersionen erhalten wird, die 0,8 g/l der Einzelkomponenten der angegebenen Mischung enthalten.

Beispiel 4:

Gewaschenes Stranggarn aus Cellulose-Triacetat, Nm 80/2, wurde in einem Färbeapparat im Flottenverhältnis 1 : 40 mit einem Bad behandelt, welches 1 g/l Natriumchlorit und 0,05 g/l einer Mischung, bestehend aus 1 Teil der Verbindung (III) und 1,5 Teilen der Verbindung (VII) enthält.



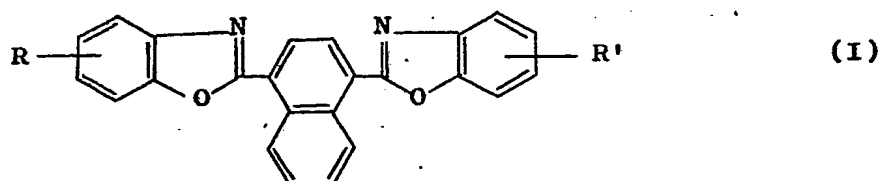
Dem Bad wird ferner soviel Ameisensäure zugesetzt, bis sich ein pH-Wert von 3,8 einstellt. Man bringt das Bad in 20 Minuten auf Kochtemperatur und beläßt bei ständiger Flottenzirkulation 60 Minuten bei dieser Temperatur.

Anschließend wird der Apparat auf 70°C abgekühlt und das Material bei ständig sinkender Temperatur 20 Minuten gespült.

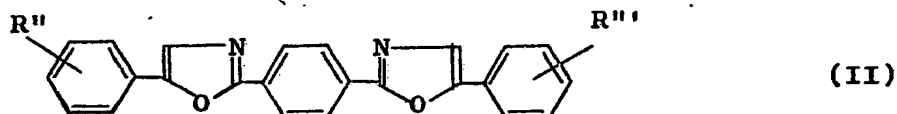
Das so gebleichte und optisch aufgehellte Triacetatgarn zeichnet sich durch einen ausgezeichneten, schwach rotstichigen Weißgrad aus.

Patentansprüche:

1. Mischungen aus einer Verbindung der Formel (I)



in welcher R und R' Wasserstoffatome oder Carboxy- oder niedere Carboalkoxygruppen bedeuten, und einer Verbindung der Formel (II)

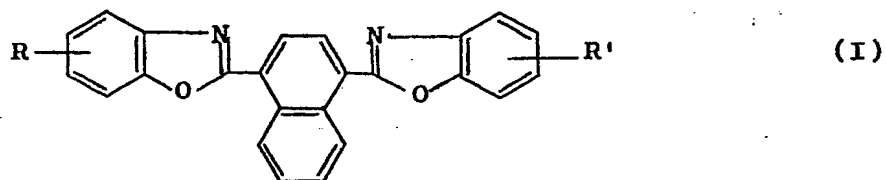


in welcher R'' und R''' Wasserstoff- oder Halogenatome, niedere Alkyl-, Phenyl-, niedere Alkoxy-, Carboxy- oder funktionell abgewandelte Carboxygruppen bedeuten.

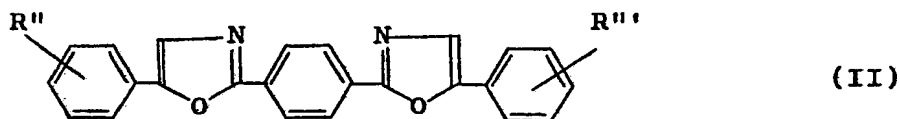
2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie pro Gewichtsteil der Verbindung der Formel I 0,1 bis 10 Gewichtsteile der Verbindung der Formel II enthalten.

3. Mischungen nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie pro Gewichtsteil der Verbindung der Formel I 0,2 bis 2 Gewichtsteile der Verbindung der Formel II enthalten.

4. Wäßrige Dispersionen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel (I)



in welcher R und R' Wasserstoffatome oder Carboxy- oder niedere Carboalkoxygruppen bedeuten, und einer Verbindung der Formel (II)

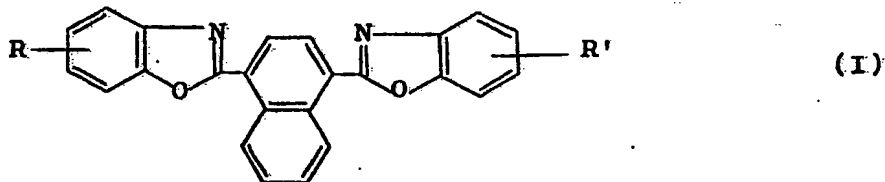


in welcher R'' und R''' Wasserstoff- oder Halogenatome, niedere Alkyl-, Phenyl-, niedere Alkoxy-, Carboxy- oder funktionell abgewandelte Carboxygruppen bedeuten.

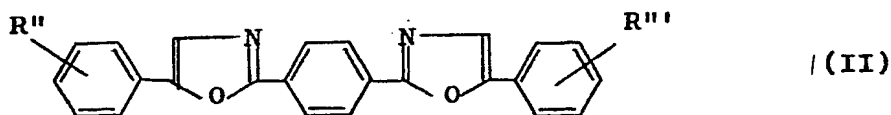
5. Dispersionen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie pro Gewichtsteil der Verbindung der Formel I 0,1 bis 10 Gewichtsteile der Verbindung der Formel II enthalten.

6. Dispersionen nach Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie pro Gewichtsteil der Verbindung der Formel I 0,2 bis 2 Gewichtsteile der Verbindung der Formel II enthalten.

7. Verwendung von Mischungen einer Verbindung der Formel (I)

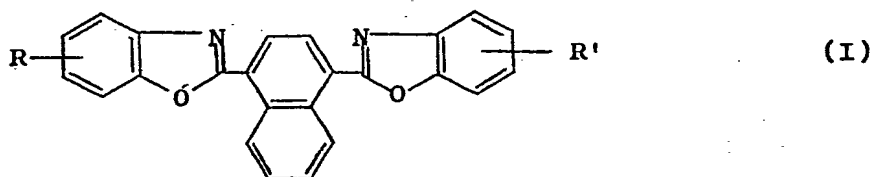


in welcher R und R' Wasserstoffatome oder Carboxy- oder niedere Carboalkoxygruppen bedeuten, und einer Verbindung der Formel (II)

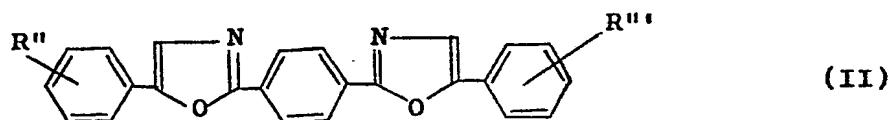


in welcher R'' und R''' Wasserstoff- oder Halogenatome, niedere Alkyl-, Phenyl-, niedere Alkoxy-, Carboxy- oder funktionell abgewandelte Carboxygruppen bedeuten, als optische Aufhellungsmittel für Textilmaterialien, welche ganz oder teilweise aus synthetischen Fasern bestehen.

- (8.) Verfahren zum optischen Aufhellen von Textilmaterialien, welche ganz oder teilweise aus synthetischen Fasern bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Materialien mit wäßrigen Dispersionen mit einem Gehalt an einer Verbindung der Formel (I)



in welcher R und R' Wasserstoffatome oder Carboxy- oder niedere Carboalkoxygruppen bedeuten, und einer Verbindung der Formel (II)



in welcher R'' und R''' Wasserstoff- oder Halogenatome, niedere Alkyl-, Phenyl-, niedere Alkoxy-, Carboxy- oder funktionell abgewandelte Carboxygruppen bedeuten, behandelt.

109820/2057

BAD ORIGINAL